

PCT/EP 99 / 04581

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

M.H
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 AUG 1999
WIPO PCT

Bescheinigung EP 99 / 4581

Die Hoechst Schering AgrEvo GmbH in Berlin/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazinen"

am 10. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 D und A 01 N der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 1. März 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Zeichen: 198 30 902.3

Hiebinge-

5 Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazinen

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der chemische Synthese von biologisch aktiven Verbindungen, vorzugsweise der Verfahren zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Zwischenprodukten zu diesen Verfahren.

Herstellung von Triazinen mit Alkyresten an der 6-Position und oft geringe Ausbeuten bei der Umsetzung der Dichlortriazine mit Ammoniak bzw. Aminen.

5 Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazinen

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der chemische Synthese von biologisch aktiven Verbindungen, vorzugsweise der Verfahren zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Zwischenprodukten zu diesen Verfahren.

Es ist bekannt, daß 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazine, die in Position 6 am Triazinring mit organischen Resten substituiert sind, zur Herstellung biologisch aktiver Aminotriazine, beispielsweise herbizidher Aminotriazine eingesetzt werden können, wobei das Chloratom durch einen N-substituierten Aminorest ausgetauscht wird;

vgl. WO-A-90/09378, WO-A-96/25404, WO-A-97/00254, WO-A-97/08156, WO-A-97/19936, WO-A-97/29095, WO-A-97/31904, WO-A-97/35481, WO-A-98/10654,

WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539; weiterhin wurden Aminotriazine in der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/EP98/00283 und

der deutschen Patentanmeldung Nr. 19826670.7 vorgeschlagen.

Die substituierten 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazine sind gemäß einem bekannten Verfahren aus den entsprechend substituierten 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinen und Ammoniak bzw. Aminen zugänglich [J. Med. Chem. 12 (1969) 41, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 3760]. Die dafür als Ausgangsverbindungen eingesetzten 6-

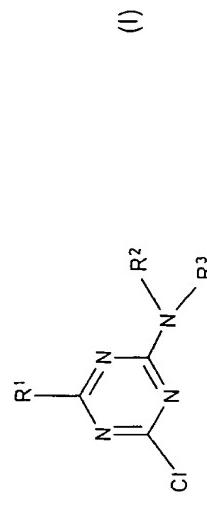
substituierten 2,4-Dichlor-1,3,5-triazine können beispielsweise aus Cyanurchlorid und Grignard-Verbindungen, welche entsprechend dem organischen Rest in Position 6 am Triazinring substituiert sind, hergestellt werden [Helv. Chim. Acta 33 (1950) 1368]. Alternativ können sie aus Trichlormethylisocyaniddichlorid und

Amidinen, welche entsprechend dem organischen Rest in Position 6 am Triazinring substituiert sind, synthetisiert werden (vgl. DE-A-1178437).

Nachteile der bekannten Verfahren sind der beschränkte Zugang und dabei besonders die mangelnde Verfügbarkeit der Grignard-Verbindungen für die

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazine mit gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffresten an der 6-Position auf alternative und vorzugsweise vorteilhafte Weise herzustellen. Dadurch sollen teilweise auch neuartige Triazine der Formel (I) zugänglich gemacht werden.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen,



womit

15 R¹ (C₁-C₈)Alkyl oder (C₃-C₈)Cycloalkyl, wobei jeder der beiden vorstehenden Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder substituiert ist,
vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, (C₁-C₈)Alkoxy, (C₁-C₈)Alkythio, (C₁-C₈)Alkylsulfinyl, [(C₁-C₈)Alkyl]carbonyl, [(C₁-C₈)Alkoxy]carbonyl, (C₂-C₈)Alkenyl, (C₂-C₈)Alkinyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, Phenyl und im Fall Cycloalkyl auch (C₁-C₈)Alkyl, wobei jeder der letztergenannten 11 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkythio und im Fall cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist,

20 und

R², R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Formyl oder

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazine mit gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffresten an der 6-Position auf alternative und vorzugsweise vorteilhafte Weise herzustellen. Dadurch sollen teilweise auch neuartige Triazine der Formel (I) zugänglich gemacht werden.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen,

10 Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen,

15 R¹ (C₁-C₈)Alkyl oder (C₃-C₈)Cycloalkyl, wobei jeder der beiden vorstehenden Reste unabhängig voneinander unsubstituiert oder substituiert ist,
vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, (C₁-C₈)Alkoxy, (C₁-C₈)Alkythio, (C₁-C₈)Alkylsulfinyl, [(C₁-C₈)Alkyl]carbonyl, [(C₁-C₈)Alkoxy]carbonyl, (C₂-C₈)Alkenyl, (C₂-C₈)Alkinyl, (C₃-C₈)Cycloalkyl, Phenyl und im Fall Cycloalkyl auch (C₁-C₈)Alkyl, wobei jeder der letztergenannten 11 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkythio und im Fall cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist,

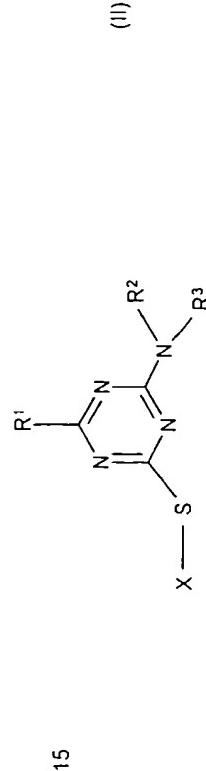
20 und

R², R³ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Hydroxy, Formyl oder

gegebenenfalls substituiertes (C_1 - C_a)Alkyl-, (C_1 - C_a)Alkylamino, $Dil(C_1$ - $C_b)$ alkylamino, (C_1 - C_b)Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, (C_1 - C_b)Cycloalkyl, [$(C_1$ - $C_b)$ Alkyl]carbonyl, [$(C_1$ - C_b)Alkoxycarbonyl, Arylcarbonyl, Aryloxcarbonyl, (C_1 - C_b)Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclrest, Heterocycloxyrest, Heterocyclaminorest mit jeweils 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S oder R^2 , R^3 gemeinsam mit dem Sticksstoffatom der Gruppe NR R^3 einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 4 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom die gegebenenfalls weiteren Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S ausgewählt sind und der Heterocyclicus gegebenenfalls substituiert ist

bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Amino-4-thio-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (II),



in der X für Wasserstoff, (C_1 - C_6)Alkyl, (C_2 - C_6)Alkenyl, (C_2 - C_6)Alkinyl oder Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder substituiert ist, oder einen über den Schwefel gebundenen gleichermaßen substituierten 2-Amino-4-thio-1,3,5-triazin-Rest steht,

durch eine Chlorierung in die Verbindung (I) überführt.

Die als Ausgangsstoffe dienenden 2-Amino-4-thio-1,3,5-triazine (II) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden [vgl. DE-A-4139624, Chem. Ber. 100 (1967) 1874-1891, J. Heterocyclic Chem. 27 (1990) 1565-1568, J. Heterocyclic Chem. 23 (1986) 1709-1714].

Für das erfindungsgemäße Verfahren benötigt man ein Chlorierungsmittel,

beispielsweise Chlor, Salze der Hypochlorigen Säure, Phosphorpentachlorid, Phosphorylchlorid (=Phosphor oxychlorid, Phosphoroxidchlorid) oder Thionylchlorid, vorzugsweise Chlor.

Das Chlorierungsmittel wird beispielsweise in Mengen von 1 bis 100 Äquivalenten bezogen auf die Verbindung der Formel (II), vorzugsweise 1 bis 10 Äquivalente, insbesondere äquimolar bis zu einem Überschluß, bei der eine Umsetzung der Verbindung der Formel (II) möglich wird, eingesetzt. Als Äquivalent wird dabei die Menge des Chlorierungsmittels bezeichnet, die für die Umsetzung der Verbindung (II) nach der Stoichiometrie der Reaktion erforderlich ist.

10 Die Chlorierung kann im Prinzip ohne zusätzliches Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel (nachstehend gemeinsam: Lösungsmittel) oder meist zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen vorzugsweise organische Lösungsmittel in Frage, welche für das Chlorierungsmittel und für die Verbindungen der Formeln (II) und (I) unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inert sind. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise:

1. Vorwiegend aprotische organische Lösungsmittel, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Mineralöle, Petroleum, Cyclohexan bzw. Toluol, Xylole, Naphthalinderivate, @Solvesso 200 (hochsiedendes Aromatengemisch).
 - halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform bzw. Chlorbenzo;
 - cyclische oder offenkettige Ether, wie Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, / Alkylenglykolmonoalkylether und -diakylether wie z. B. Propylenglykolmonomethyl-ether, Propylenglykolmonoethyl-ether.
 - Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethyl-ether, Dimethoxyethan, Diglyme, Triglyme und Tetraglyme;
- 20 2. Vorwiegend aprotische organische Lösungsmittel, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, beispielsweise
 - aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Mineralöle, Petroleum, Cyclohexan bzw. Toluol, Xylole, Naphthalinderivate, @Solvesso 200 (hochsiedendes Aromatengemisch).
 - halogenierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform bzw. Chlorbenzo;
 - cyclische oder offenkettige Ether, wie Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, / Alkylenglykolmonoalkylether und -diakylether wie z. B. Propylenglykolmonomethyl-ether, Propylenglykolmonoethyl-ether.
 - Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethyl-ether, Dimethoxyethan, Diglyme, Triglyme und Tetraglyme;
- 25 30

- Amide, wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon;

Ketone, wie Cyclohexanon, Methylisobutylketon (MIBK);

Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril;

Sulfoxide und Sulfone, wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan,

Carbonsäureester, wie die Ester von Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit

aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, beispielsweise

Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester,

Essigsäure-n-propylester, Essigsäure-i-propylester, Ester der Essigsäure mit

n-, i-, sec.- oder tert.-Butanol.

Gemische aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Lösungsmittel;

2. Im wesentlichen wasserfreie, vorzugsweise weitgehend wasserfreie,

protische Lösungsmittel und deren Gemische oder Gemische mit den obengenannten aprotischenen Lösungsmitteln. Beispiele für protische Lösungsmittel sind

- aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sec.- oder tert.-Butanol, Glykole;

- Carbonsäuren, z. B. solche mit 1 bis 4 C-Atomen wie Ameisensäure, Essigsäure, n-Propionsäure oder n- und Isobutansäure.

Führt man die Chlorierung von Verbindungen der Formel (II) mit Chlor durch, so sind beispielsweise Methylchlorid, Chloroform und konzentrierte Essigsäure, vorzugsweise entsprechende wasserfreie Lösungsmittel wie z.B. Eisessig, als Lösungsmittel besonders geeignet.

Die Umsetzung kann in einem weiten Temperaturbereich, teilweise in Abhängigkeit von Substrat, Chlorierungsmittel und Lösungsmittel, beispielsweise bei Temperaturen zwischen -40°C und der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels, bevorzugt zwischen -20°C und 100°C, insbesondere zwischen 0°C und 50°C durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur sollte dabei möglichst niedrig eingestellt werden, um Nebenreaktionen zu vermeiden, jedoch so hoch, daß eine Umsetzung in technisch vertretbaren Reaktionszeiten möglich ist.

- Bessondere Bedingungen bezüglich des Drucks sind nicht erforderlich, in der Regel ist es möglich oder zweckmäßig, die Chlorierungsreaktion bei Atmosphärendruck vorzunehmen.
- 5 Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches können allgemein übliche Methoden eingesetzt werden. Nach der Reaktion kann man beispielsweise Inertgas, z. B. Stickstoffgas, durch das Gemisch leiten, um überschüssiges Chlorgas zu entfernen, und anschließend das Reaktionsgemisch auf Wasser geben. Das Produkt wird vom Wasser getrennt und getrocknet.

Führt man die Chlorierung in Gegenwart von wasserunlöslichen Lösungsmitteln wie beispielsweise Carbonsäuren durch, so wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise auf eine wässrige Lösung einer Base gegeben. Führt man die Chlorierung in Gegenwart von wasserunlöslichen Lösungsmitteln wie beispielsweise halogenierten Kohlenwasserstoffen durch, so wird das Reaktionsgemisch nach der Chlorierung bevorzugt mit einer in diesem Lösungsmittel nicht löslichen Base versetzt, filtriert und das Produkt vom Lösungsmittel getrennt und getrocknet. Als Basen eignen sich übliche organische und vorzugsweise anorganische Basen und deren wäßrige Lösungen, beispielsweise Hydroxide oder Carbonate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen.

10 15 20 25 30

- Einige Chlorierungen von 2-Amino-4-alkylthio-1,3,5-triazinen sind bereits bekannt, wobei jedoch die Triazine mit aromatischen Resten in Position 6 am Triazinring substituiert sind. So sind Chlorierungen zur Herstellung von 2,4-Dichlor-6-(2-Pyridyl)-1,3,5-triazin [Tetrahedron 31 (1975) 1879-1882] oder von 2-Chlor-4,6-bis(2',4'-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin [U.S.A.-5084570] aus den entsprechenden Alkythio-1,3,5-triazinen beschrieben. Die in den bekannten Vorschriften genannten Reaktionsbedingungen für die Chlorierung lassen sich nicht ohne weiteres auf die 2-Amino-4-thio-1,3,5-triazine der Formel (II) mit gegebenenfalls substituierten

Alkyresten an der 6-Position übertragen. Im Gegensatz zu aromatischen Resten an der 6-Position benötigen die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylthio-1,3,5-triazine mit gegebenenfalls substituierten aliphatischen Resten an der 6-Position in der Regel milder Chlorierungsbedingungen. Zusätzlich kann die Aminogruppe an der 2-Position bei Anwendung der bekannten Chlorierungsbedingungen teilweise zu unerwünschten Nebenreaktionen und dadurch zu Ausbeuteverlusten oder geringeren Reinheiten der Produkte führen.

- | | | |
|----|----------------|--|
| | | Alkyresten an der 6-Position übertragen. Im Gegensatz zu aromatischen Resten an der 6-Position benötigen die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylthio-1,3,5-triazine mit gegebenenfalls substituierten aliphatischen Resten an der 6-Position in der Regel mildere Chlorierungsbedingungen. Zusätzlich kann die Aminogruppe an der 2-Position bei Anwendung der bekannten Chlorierungsbedingungen teilweise zu unerwünschten Nebenreaktionen und dadurch zu Ausbeuteverlusten oder geringeren Reinheiten der Produkte führen. |
| 10 | R ¹ | Im Hinblick auf die Verwendung der Verbindungen (I) als Zwischenstufen für die Synthese von Wirkstoffen hat der Rest R ¹ vorzugsweise folgende Bedeutung:
R ¹ (C ₁ -C ₆)Alky, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfinyl, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfonyl, [(C ₁ -C ₄)Alky]carbonyl, [(C ₁ -C ₄)Alkoxy]carbonyl, (C ₂ -C ₄)Alkenyl, (C ₂ -C ₄)Alkiny, (C ₁ -C ₆)Cycloalkyl, Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 10 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste auch (C ₁ -C ₄)Alky und (C ₁ -C ₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist. |
| 15 | R ¹ | ist vorzugsweise auch (C ₃ -C ₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfinyl, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfonyl, [(C ₁ -C ₄)Alky]carbonyl, [(C ₁ -C ₄)Alkoxy]carbonyl, (C ₂ -C ₄)Alkenyl, (C ₃ -C ₆)Cycloalkyl, Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 11 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste auch (C ₁ -C ₄)Alky und (C ₁ -C ₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist. |
| 20 | R ¹ | ist vorzugsweise auch (C ₃ -C ₆)Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfinyl, (C ₁ -C ₄)Alkylsulfonyl, [(C ₁ -C ₄)Alky]carbonyl, [(C ₁ -C ₄)Alkoxy]carbonyl, (C ₂ -C ₄)Alkenyl, (C ₃ -C ₆)Cycloalkyl, Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 11 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, (C ₁ -C ₄)Alkoxy, (C ₁ -C ₄)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste auch (C ₁ -C ₄)Alky und (C ₁ -C ₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist. |
| 25 | R ¹ | ist besonders bevorzugt (C ₃ -C ₆)Alky, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor |
| 30 | R ¹ | ist besonders bevorzugt (C ₃ -C ₆)Alky, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy und Cyclopropyl substituiert ist. |

Die Verbindungen der Formel (I) können durch Anlagerung einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure, wie beispielsweise HCl, HBr, H_2SO_4 oder HNO_3 , aber auch Oxalsäure oder Sulfonsäuren an eine basische Gruppe, wie z.B. Amino oder Alkyamino, Salze bilden.

5

Im Hinblick auf die Verwendung der Verbindungen (II) als Zwischenstufen für die Synthese von Wirkstoffen hat der Rest X beispielsweise folgende Bedeutung:

- X steht beispielsweise für Wasserstoff, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl, ($\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$)Alkenyl oder ($\text{C}_2\text{-}$
10 C_6)Alkinyl, wobei jeder der letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}$
 C_4)Alkylthio, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkylsulfonyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyllithio, [($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl]carbonyl, [($\text{C}_1\text{-}$
 C_4)Alkoxy]carbonyl, ($\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$)Cycloalkyl und Phenyl, wobei jeder der letztgenannten
10 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
bestehend aus Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste
auch ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl und ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist, oder
für Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
Halogen, Nitro, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkylthio, ($\text{C}_1\text{-}$
15 C_4)Alkylsulfonyl, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyllithio, [($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl]carbonyl, [($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl]carbonyl,
($\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$)Alkenyl, ($\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$)Alkinyl, ($\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$)Cycloalkyl, wobei jeder der letztgenannten 10
Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
bestehend aus Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste
auch ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl und ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Haloalkyl substituiert ist, substituiert ist, oder
für einen über den Schwefel gebundenen gleichermaßen substituierten 2-Amino-4-
thio-1,3,5-triazin-Rest,
- X steht bevorzugt für ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder
mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}$
20 C_4)Alkylthio, ($\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$)Cycloalkyl und Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste
unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus
Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkylthio und im Fall cyclischer Reste auch ($\text{C}_1\text{-}$
25 C_4)Alkoxy, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste haben die Bedeutung der den
Alkyresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B.
Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl,
1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl,
But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.
- X steht bevorzugt für ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder
mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$)Alkoxy, ($\text{C}_1\text{-}$
30 C_4)Alkylthio, ($\text{C}_3\text{-}\text{C}_6$)Cycloalkyl und Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste bestehend aus
3-8 C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

- C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert ist, besteht, substituiert ist, oder
für Phenyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
Halogen, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)Haloalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-
C₄)Haloalkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio und [(C₁-C₄)Alkoxy]carbonyl substituiert ist, oder
für einen über dem Schwefel gebundenen gleichermaßen substituierten 2-Amino-4-
thio-1,3,5-triazin-Rest.
- X steht insbesondere für (C₁-C₄)Alkyl, Benzyl oder Phenyl, wobei jeder der
letztdgenannten beiden Gruppen im Phenylteil unsubstituiert oder durch einen oder
mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise
Methyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, vorzugsweise CF₃ oder CCl₃, (C₁-C₄)Alkoxy, vorzugsweise
Methoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, und (C₁-C₄)Alkylthio substituiert
ist.
- 10 In den obengenannten allgemeinen Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy,
Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden
ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig
oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die
niedrigeren Kohlenstoffgerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten
Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt. Alkyreste, auch in den
zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z.B.
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl,
i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und
1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den
Alkyresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B.
Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl,
1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl,
But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.
- 15 Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches, gesättigtes Ringsystem mit vorzugsweise
3-8 C-Atomen, z.B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl-, -alkenyl! und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor und/oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. Monohaloalkyl (= Monohalogenaalkyl), Perhaloalkyl, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FC₂Cl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkoxy ist z.B. OCF₃, OCHF₃, OCCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

10 Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl.

Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocycl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere, insbesondere 1, 2 oder 3 Heteroatome im heterocyclischen Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O, und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteraryl) sein, wie z.B. ein

20 mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thiényl, Thiadiazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Oxazolidinyl, Isoxazolidinyl, Oxazolidinyl, Isoxazolidinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxoegruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

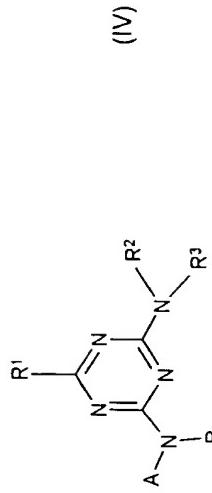
30 Substituierte Reste, wie ein substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Phenyl-

- Benzyl-, Heterocycl- und Heteroarylrest, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkythio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfanyl, Haloalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl bedeuten, im Begriff "substituierte Reste" wie substituiertes Alkyl etc. sind als Substituenten zusätzlich zu den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische und aromatische Reste, wie gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Phenyl, Phenoxy etc. eingeschlossen. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁-C₄)Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁-C₄)Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁-C₄)Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.
- 15 Von den Formel (I) und (II) sind auch alle Stereoisomeren umfaßt. Solche Verbindungen enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in den allgemeinen Formeln nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.
- 20 Vorzugsweise werden die Verbindungen (I) unter Austausch des Chloratoms mit Aminen der Formel (III)
- 25

(III)

R ist vorzugsweise H oder Alkyl wie (C₁-C₆)Alkyl insbesondere H

zu herbiziden Aminotriazinen der Formel (IV) umgesetzt:



10

wobei in den Formeln (III) und (IV) die Rester R^1 , R^2 , R^3 wie in Formel (I) definiert sind und A und R organische Reste bedeuten, die in Verbindung mit der Restmolekülstruktur der Formel (IV) die chemische Struktur eines herbizid wirksamen Aminotriazins darstellen.

Die herbiziden Aminotriazine sind dabei vorzugsweise die aus den bereits anfangs genannten Druckschriften WO-A-90/09378, WO-A-96/25404, WO-A-97/00254, WO-A-97/08156, WO-A-97/19936, WO-A-97/29095, WO-A-97/31904, WO-A-97/35481, WO-A-98/10654, WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539, der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/EP98/00283 und der deutschen Patentanmeldung Nr. 19826670.7, wobei jedoch die Reste R¹, R² und R³ gemäß dem obengenannten erfundungsgemäßen Verfahren definiert sind. Auf die Definition der herbiziden Aminotriazine aus den Druckschriften wird hierbei spezifisch Bezug genommen; sie sind damit Bestandteil der vorliegenden Beschreibung.

In Formel (IV) ist der Rest A vorzugsweise eine (C_1 - C_6)-Alkylenkette, die in α -Stellung zur Aminogruppe durch einen unsubstituierten oder substituierten Alkyrest und die in ω -Stellung durch einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxyrest substituiert ist und die noch weitere Substituenten aus der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy und Hydroxy aufweisen kann.

Besonders bevorzugt sind die in den genannten Druckschriften aufgeführten bevorzugten herbiziden Aminotriazine, insbesondere die Verbindungen, welche jeweils spezifisch definiert sind, wie die Herstellungsbeispiele und die individuell definierten Tabellenbeispiele, soweit die den Resten R¹, R² und R³ in Formel (IV) entsprechenden Reste im Rahmen der vorliegenden Erfindung definiert sind.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung von herbiziden Aminotriazinen der Formel (IV), dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine Verbindung der Formel (I) erfindungsgemäß herstellt und dann mit einem Amin der Formel (III) zur Verbindung der Formel (IV) umsetzt. Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (I) und (III) sind aus den zu den herbiziden Aminotriazinen (IV) genannten Druckschriften und der dort zitierten Literatur prinzipiell bekannt oder können analog den fachmännisch geläufigen Standardreaktionen für die Reaktion von heteroaromatischen Chlorverbindungen mit Aminen durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist allgemein auch die Verwendung von Verbindungen
der Formel (I) oder deren Salzen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu
Herstellung der Verbindungen (I) erhalten worden sind, zur Herstellung von
biologisch aktiven Wirkstoffen aus der chemischen Klasse der Aminotriazine,
vorzugsweise der herbiziden Aminotriazine

In den folgenden Beispielen beziehen sich Mengenangaben auf das Gewicht, sofern nichts anderes speziell definiert ist. Für Maßeinheiten und physikalische Größen werden übliche Abkürzungen verwendet, beispielsweise

- n = Stunde(n), Smp. = Schmelzpunkt, l = Liter, g = Gramm, min = Minute(n),
- i. Vak. = "im Vakuum" = unter reduziertem Druck

Beispiele:

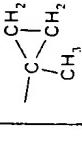
- a) 2-Amino-4-methylthio-6-(1-fluor-isopropyl)-1,3,5-triazin
 5 In eine Lösung von 245 g S-Methyl-guanyl-isothiocarbonstoffsäuremethylester und 250 g Natriumsulfat in 1 Liter wasserfreiem N-Methylpyrrolidon tropfte man bei ca. 20°C gleichzeitig 125 g 2-Fluor-isobuttersäurechlorid und 300 ml Triethylamin zu (0,5 h). Nach 3 h Röhren bei 50°C gab man das abgekühlte Reaktionsgemisch auf 5 Liter Wasser. Das ausgetallte Rohprodukt wird abgesaugt und in Heptan ausgerührt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 150 g (75 %) 2-Amino-4-methylthio-6-(1-fluorisopropyl)-1,3,5-triazin als weißes Pulver (Smp. 155°C).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,7$ (d, 6H), 2,5 (s, 3H), 5,7 (s br., 1H), 6,9 (s br., 1H).
- b) 2-Amino-4-chlor-6-(1-fluorisopropyl)-1,3,5-triazin (Tabelle 1, Bsp. 25)
 15 In eine Lösung von 21 g 2-Amino-4-methylthio-6-trifluormethyl-1,3,5-triazin in 0,2 l Eisessig leitete man bei 20 bis 25 °C Chlorgas ein (15 min). Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei ca. 20°C gerührt, 1 h bei Raumtemperatur mit Stickstoffgas gesprühlt, auf 1 l eiskalte wässrige Lösung von 70 g Natriumhydroxid gegeben und 5 min gerührt. Nach Extraktion mit Essigester wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Röhren in Heptan gereinigt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 12 g (60 %) 2-Amino-4-chlor-6-trifluormethyl-1,3,5-triazin als weißes Pulver (Smp. 109°C).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,7$ (d, 6H), 2,5 (s, 3H), 5,7 (s br., 1H), 6,9 (s br., 1H).
- c) 2-Amino-4-chlor-6-(1-fluorethyl)-1,3,5-triazin (Tabelle 1, Bsp. 21)
 30 Zu einer Suspension von 38 g 2-Amino-4-methylthio-6-(1-fluorethyl)-1,3,5-
- a) 2-Amino-4-methylthio-6-(1-fluor-isopropyl)-1,3,5-triazin wurde 30 min bei ca. 20°C gerührt, 1 h bei Raumtemperatur mit Stickstoffgas gesprühlt, auf 1,25 l eiskalte wässrige Lösung von 87 g Natriumhydroxid gegeben und 5 min gerührt. Nach Extraktion mit Essigester wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Röhren in Heptan gereinigt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 25 g (70 %) 2-Amino-4-chlor-6-(1-fluorethyl)-1,3,5-triazin als weißes Pulver (Smp. 131 °C).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,7$ (dd, 3 H), 5,4 (dq, 1 H), 6,1 (s br., 1 H), 6,7 (s br., 1H).
- d) 2-Amino-4-chlor-6-trifluormethyl-1,3,5-triazin (Tabelle 1, Bsp. 15)
 15 In eine Lösung von 21 g 2-Amino-4-methylthio-6-trifluormethyl-1,3,5-triazin in 0,2 l Eisessig leitete man bei 20 bis 25 °C Chlorgas ein (15 min). Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei ca. 20°C gerührt, 1 h bei Raumtemperatur mit Stickstoffgas gesprühlt, auf 1 l eiskalte wässrige Lösung von 70 g Natriumhydroxid gegeben und 5 min gerührt. Nach Extraktion mit Essigester wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Röhren in Heptan gereinigt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 12 g (60 %) 2-Amino-4-chlor-6-trifluormethyl-1,3,5-triazin als weißes Pulver (Smp. 109°C).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,4$ (s br., 2H).
- e) 2-Amino-4-chlor-6-(1-chlor-isopropyl)-1,3,5-triazin (Tabelle 1, Bsp. 32)
 30 In eine Suspension von 110 g 2-Amino-4-methylthio-6-(1-chlor-isopropyl)-1,3,5-triazin in 0,75 l Eisessig leite man bei 20 bis 25 °C Chlorgas ein (30

min). Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei ca. 20°C gerührt, 1 h bei Raumtemperatur mit Stickstoffgas gesprühlt, auf 3,75 l eiskalte wässrige Lösung von 260 g Natriumhydroxid gegeben und 5 min gerührt. Nach Absaugen und Trocknen erhielt man 83 g (80 %) 2-Amino-4-chlor-6-(1-chlor-isopropyl)-1,3,5-triazin als weißes Pulver (Smp. 110 °C);
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,9 (s, 6 H), 6,0 (s br., 2 H)



- 10 In eine Lösung von 5 g 2-Amino-4-methylthio-6-(1-chlor-isopropyl)-1,3,5-triazin in 0,1 l Trichlormethan (oder Tetrachlormethan) leite man bei 35 bis 40 °C Chlorgas ein (15 min). Bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 10 g Kaliumcarbonat versetzt, 5 min gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält ein Produktgemisch, in dem etwa 0,5 g (10 %) 2-Amino-4-chlor-6-(1-chlor-isopropyl)-1,3,5-triazin vorliegen (Nachweis durch HPLC-Vergleich mit 100% Produkt).
- 15
- 20 In der folgenden Tabelle sind die obengenannten erfundungsgemäßigen Beispiele neben weiteren Beispielen aufgeführt, die in analoger Weise erhalten werden. Die Chlorierungsprodukte der Formel (I) werden in der Regel in Ausbeuten von 60 bis 95 % d. Th. erhalten.
- 25

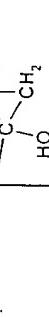
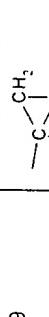
Tabelle 1: Verbindungen der Formel (I)

	Nr.	R ¹	R ²	R ³
10	1	CH ₃	H	H
	2	C ₂ H ₅	H	H
	3	C ₃ H ₇	H	H
	4	CH(CH ₃) ₂	H	H
	5	c-Pr	H	H
	6	n-C ₄ H ₉	H	H
	7	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H
	8	c-Bu	H	H
	9	n-C ₅ H ₁₁	H	H
	10	c-Pe	H	H
	11	CH ₂ -c-Pr	H	H
	12		H	H
	13	CH ₂ F	H	H
	14	CHF ₂	H	H
	15	CF ₃	H	H
	16	CH ₂ Cl	H	H
	17	CHCl ₂	H	H
	18	CCl ₃	H	H

In den nachfolgenden Tabelle 1 werden folgende Abkürzungen verwendet:

Me = Methyl
 c-Pr = Cyclopropyl
 c-Bu = Cyclobutyl
 c-Pe = Cyclopentyl
 Ac = Acetyl

10	Nr.	R ¹	R ²	R ³
19		CClF ₂	H	H
20		CFCI ₂	H	H
21		CHFCCH ₃	H	H
22		CF ₂ CH ₃	H	H
5	23	CF ₂ CF ₂ H	H	H
24		CF ₂ CF ₃	H	H
25		CF(CH ₃) ₂	H	H
26		CH(CF ₃)CH ₃	H	H
27		CF(CF ₃)CH ₃	H	H
10	28	CH(CF ₃) ₂	H	H
29		CF(CF ₃) ₂	H	H
30		CHClCH ₃	H	H
31		CCl ₂ CH ₃	H	H
32		CC(CH ₃) ₂	H	H
15	33	CFCl-CH ₃	H	H
34		-C(F)CH ₂	H	H
35		-C(F)CH ₂	H	H
36		CH ₂ OCH ₃	H	H
37		CH(CH ₃)OCH ₃	H	H
38		C(CH ₃) ₂ OCH ₃	H	H
39		C ₂ H ₅ OCH ₃	H	H
40		CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	H	H

10	Nr.	R ¹	R ²	R ³
41			H	H
42		CH ₂ OH	H	H
43		CH(CH ₃)OH	H	H
44		C(CH ₃) ₂ OH	H	H
45		C ₂ H ₅ OH	H	H
5	46	CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	H
47			H	H
48		CH ₃	Me	H
49		C ₂ H ₅	Me	H
10	50	C ₃ H ₇	Me	H
51		CH(CH ₃) ₂	Me	H
52		c-Pr	Me	H
53		n-C ₄ H ₉	Me	H
54		CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Me	H
15	55	c-Bu	Me	H
56		n-C ₅ H ₁₁	Me	H
57		c-Pe	Me	H
58		CH ₂ -c-Pr	Me	H
59			Me	H
20	60	CH ₂ F	Me	H
61		CHF ₂	Me	H
62		CF ₃	Me	H

Nr.	R ¹	R ²	R ³	
63	CH ₂ Cl	Me	H	
64	CHCl ₂	Me	H	
65	CCl ₃	Me	H	
66	CClF ₂	Me	H	
67	CFCI ₂	Me	H	
68	CHFCH ₃	Me	H	
69	CF ₂ CH ₃	Me	H	
70	CF ₂ CF ₂ H	Me	H	
71	CF ₂ CF ₃	Me	H	
72	CF(CH ₃) ₂	Me	H	
73	CH(CF ₃)CH ₃	Me	H	
74	CF(CF ₃)CH ₃	Me	H	
75	CH(CF ₃) ₂	Me	H	
76	CF(CF ₃) ₂	Me	H	
77	CHClCH ₃	Me	H	
78	CCl ₂ CH ₃	Me	H	
79	CC(CH ₃) ₂	Me	H	
80	CFCI-CH ₃	Me	H	
81		Me	H	
82		Me	H	
83	CH ₂ OCH ₃	Me	H	
84	CH(CH ₃)OCH ₃	Me	H	
85	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Me	H	
86	C ₂ H ₅ OCH ₃	Me	H	

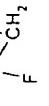
Nr.	R ¹	R ²	R ³	
87	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	H	
88		Me	H	
89	CH ₂ OH	Me	H	
90	CH(CH ₃)OH	Me	H	
91	C(CH ₃) ₂ OH	Me	H	
92	C ₂ H ₅ OH	Me	H	
93	CH(CH ₃)CH ₂ OH	Me	H	
94		Me	H	
95	CH ₃	Me	Me	
96	C ₂ H ₅	Me	Me	
97	C ₃ H ₇	Me	Me	
98	CH(CH ₃) ₂	Me	Me	
99	c-Pr	Me	Me	
100	n-C ₄ H ₉	Me	Me	
101	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Me	Me	
102	c-Bu	Me	Me	
103	n-C ₅ H ₁₁	Me	Me	
104	c-Pe	Me	Me	
105	CH ₂ -c-Pr	Me	Me	
106		Me	Me	
107	CH ₂ F	Me	Me	
108	CHF ₂	Me	Me	

Nr.	R ¹	R ²	R ³
10	CF ₃	Me	Me
109	CH ₂ Cl	Me	Me
110	CHCl ₂	Me	Me
111	CCl ₃	Me	Me
5	CClF ₂	Me	Me
112	CCl ₂	Me	Me
113	CClF ₂	Me	Me
114	CFCI ₂	Me	Me
115	CHFCH ₃	Me	Me
116	CF ₂ CH ₃	Me	Me
117	CF ₂ CF ₂ H	Me	Me
10	CF ₂ CF ₃	Me	Me
118	CF ₃ (CH ₃) ₂	Me	Me
119	CH ₂ (CF ₃)CH ₃	Me	Me
120	CF(CF ₃)CH ₃	Me	Me
121	CF(CF ₃)CH ₃	Me	Me
122	CH ₂ (CF ₃) ₂	Me	Me
15	CF(CF ₃) ₂	Me	Me
123	CHClCH ₃	Me	Me
124	CCl ₂ CH ₃	Me	Me
125	CCl ₃ CH ₃	Me	Me
126	CCl(CH ₃) ₂	Me	Me
127	CFCl-CH ₃	Me	Me
20	-C(F)CH ₂ CH ₃	Me	Me
128	-C(F)CH ₂ CH ₃	Me	Me
129	-C(Cl)CH ₂ CH ₃	Me	Me
130	CH ₂ OCH ₃	Me	Me
131	CH(CH ₃)OCH ₃	Me	Me
132	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Me	Me

Nr.	R ¹	R ²	R ³
10	C ₂ H ₅ OCH ₃	Me	Me
133	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Me	Me
134	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Me
135	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ MeO	Me	Me
136	CH ₂ OH	Me	Me
5	CH(CH ₃)OH	Me	Me
138	C(CH ₃) ₂ OH	Me	Me
139	C ₂ H ₅ OH	Me	Me
140	CH(CH ₃)CH ₂ OH	Me	Me
141	-C(CH ₃) ₂ HO	Me	Me
10	CH ₃	Ac	H
142	C ₂ H ₅	Ac	H
143	C ₃ H ₇	Ac	H
144	C ₃ H ₇	Ac	H
145	CH(CH ₃) ₂	Ac	H
146	c-Pr	Ac	H
15	n-C ₄ H ₉	Ac	H
147	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	Ac	H
148	c-Bu	Ac	H
149	n-C ₅ H ₁₁	Ac	H
150	c-Pe	Ac	H
20	CH ₂ c-Pr	Ac	H
152	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Ac	H
153	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	Ac	H
154	CH ₂ F	Ac	H

Nr.	R ¹	R ²	R ³					
10								
155	CHF ₂	Ac	H					
156	CF ₃	Ac	H					
157	CH ₂ Cl	Ac	H					
158	CHCl ₂	Ac	H					
5	CCl ₃	Ac	H					
159	CFCI ₂	Ac	H					
160	CCIF ₂	Ac	H					
161	CFCI ₂	Ac	H					
162	CHFCH ₃	Ac	H					
163	CF ₂ CH ₃	Ac	H					
10	CF ₂ CF ₂ H	Ac	H					
164	CF ₂ CF ₃	Ac	H					
165	CF(CF ₃) ₂	Ac	H					
166	CF(CH ₃) ₂	Ac	H					
167	CH(CF ₃)CH ₃	Ac	H					
168	CF(CF ₃)CH ₃	Ac	H					
15	CH(CF ₃) ₂	Ac	H					
169	CF(CF ₃) ₂	Ac	H					
170	CF(CF ₃) ₂	Ac	H					
171	CHClCH ₃	Ac	H					
172	CCl ₂ CH ₃	Ac	H					
173	CCl(CH ₃) ₂	Ac	H					
20	CFCl-CH ₃	Ac	H					
174	-C(F)-CH ₂	Ac	H					
175	-C(F)-CH ₂	Ac	H					
176	-C(Cl)-CH ₂	Ac	H					
10								
177	CH ₂ OCH ₃	Ac	Ac	H				
178	CH(CH ₃)OCH ₃	Ac	H					

Nr.	R ¹	R ²	R ³					
10								
179	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	Ac	H					
180	C ₂ H ₅ OCH ₃	Ac	H					
181	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Ac	H					
182	-C(CH ₃) ₂	Ac	H					
5	183	CH ₂ OH	Ac	H				
184	CH(CH ₃)OH	Ac	H					
185	C(CH ₃) ₂ OH	Ac	H					
186	C ₂ H ₅ OH	Ac	H					
10	187	CH(CH ₃)CH ₂ OH	Ac	H				
188	-C(CH ₃) ₂	Ac	H					
189	CH ₃	NH ₂	H					
190	C ₂ H ₅	NH ₂	H					
191	C ₃ H ₇	NH ₂	H					
192	CH(CH ₃) ₂	NH ₂	H					
15	193	c-Pr	NH ₂	H				
194	n-C ₄ H ₉	NH ₂	H					
195	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	NH ₂	H					
196	c-Bu	NH ₂	H					
197	n-C ₅ H ₁₁	NH ₂	H					
20	198	c-Pe	NH ₂	H				
199	CH ₂ -c-Pr	NH ₂	H					
200	-C(CH ₃) ₂	NH ₂	H					

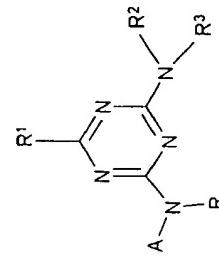
Nr.	R'	R ²	R ³	R
10				
201	CH ₂ F	NH ₂	H	
202	CHF ₂	NH ₂	H	
203	CF ₃	NH ₂	H	
204	CH ₂ Cl	NH ₂	H	
205	CHCl ₂	NH ₂	H	
206	CCl ₃	NH ₂	H	
207	CClF ₂	NH ₂	H	
208	CFCI ₂	NH ₂	H	
209	CHFCH ₃	NH ₂	H	
210	CF ₂ CH ₃	NH ₂	H	
211	CF ₂ CF ₂ H	NH ₂	H	
212	CF ₂ CF ₃	NH ₂	H	
213	CF(CH ₃) ₂	NH ₂	H	
214	CH(CF ₃)CH ₃	NH ₂	H	
215	CF(CF ₃)CH ₃	NH ₂	H	
216	CH(CF ₃) ₂	NH ₂	H	
217	CF(CF ₃) ₂	NH ₂	H	
218	CHC(=O)CH ₃	NH ₂	H	
219	CCl ₂ CH ₃	NH ₂	H	
220	CCl(CH ₃) ₂	NH ₂	H	
221	CFCI-CH ₃	NH ₂	H	
222		NH ₂	H	
223		NH ₂	H	
224	CH ₂ OCH ₃	NH ₂	H	

Nr.	R'	R ²	R ³	R
10				
225	CH(CH ₃)OCH ₃	NH ₂	H	
226	C(CH ₃) ₂ OCH ₃	NH ₂	H	
227	C ₂ H ₅ OCH ₃	NH ₂	H	
228	CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	NH ₂	H	
5				
229		NH ₂	H	
10				
230	CH ₂ OH	NH ₂	H	
231	CH(CH ₃)OH	NH ₂	H	
232	C(CH ₃) ₂ OH	NH ₂	H	
233	C ₂ H ₅ OH	NH ₂	H	
234	CH(CH ₃)CH ₂ OH	NH ₂	H	
15				
235		NH ₂	H	
20				

Halogen, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylthio}$ und im Fall cyclischer Reste auch $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}$ und $(C_1\text{-}C_4)\text{Haloalkyl}$ substituiert ist, besteht, substituiert ist, oder $(C_3\text{-}C_6)\text{Cycloalkyl}$, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe, welche aus Halogen, Hydroxy, Cyano, Nitro, Thiocyanato, Formyl, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylthio}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylsulfonyl}$, $[(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}]$ carbonyl, $[(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxyl}]$ carbonyl, $(C_2\text{-}C_4)\text{Alkenyl}$, $(C_2\text{-}C_4)\text{Alkinyl}$, $(C_3\text{-}C_6)\text{Cycloalkyl}$, Phenyl, wobei jeder der letztgenannten 11 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe bestehend aus Halogen, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylthio}$ und im Fall cyclischer Reste auch $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}$ und $(C_1\text{-}C_4)\text{Haloalkyl}$ substituiert ist, besteht, substituiert ist, und

5 R^2 , R^3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, $(C_1\text{-}C_6)\text{Alkyl}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylamino}$, $D[(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}]$ amino, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_3\text{-}C_6)\text{Cycloalkyl}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}]$ carbonyl, $[(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxyl}]$ carbonyl, Phenylcarbonyl, Phenoxycarbonyl, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl oder einen Heterocyclusrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei Phenyl in den vorgenannten Resten oder der Heterocyclesrest unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}$ und $(C_1\text{-}C_4)\text{Haloalkyl}$ substituiert ist, oder R^2 , R^3 gemeinsam mit dem Stickstoffatom der Gruppe NR^2R^3 einen heterocyclischen Rest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen, wobei neben dem N-Atom die gegebenenfalls weiteren Heteroringatome aus der Gruppe N, O und S ausgewählt sind und der Heterocyclesrest unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkoxy}$, $(C_1\text{-}C_4)\text{Alkyl}$ und $(C_1\text{-}C_4)\text{Haloalkyl}$ substituiert ist.

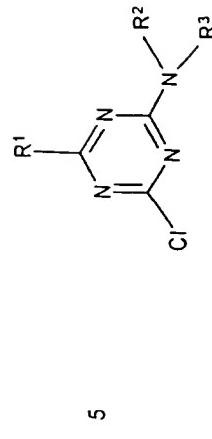
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Chlorierungsmittel aus der Gruppe Chlor, Salze der Hypochlorigen Säure, Phosphorpentachlorid, Phosphorylchlorid und Thionylchlorid eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorierungsmittel in einer Menge von 1 bis 100 Äquivalenten, bezogen auf die Verbindung der Formel (II), eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart eines aprotischen oder im wesentlichen wasserfreien protischen Lösungsmittels oder deren Gemischen durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen zwischen -40°C und der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C durchgeführt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Aminotriazins der Formel (IV) oder dessen Salz,



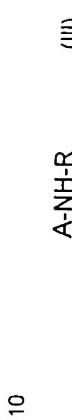
20 15 25 30

- 10 15 20 25 30
- 10 15 20 25 30
- 10 15 20 25 30
- 10 15 20 25 30
- 10 15 20 25 30

zu einer Verbindung der Formel (I) chloriert



und die erhaltene Verbindung der Formel (I) mit einem Amin der Formel (III)



zu dem herbiziden Aminotriazin der Formel (IV) umsetzt,
wobei in den Formeln (I), (II), (III) und (IV) die Reste R^1 , R^2 , R^3 und X gemäß einem
der Ansprüche 1 bis 3 definiert sind und A und R organische Reste bedeuten, die in
Verbindung mit der Restmoleküstruktur der Formel (IV) die chemische Struktur
eines herbizid wirksamen Aminotriazins darstellen.

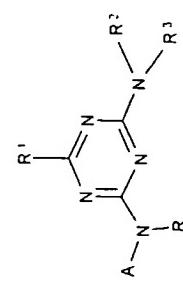
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß A eine (C_1 -
 C_6)Alkylkette bedeutet, die in α -Stellung zur Aminogruppe durch einen
unsubstituierten oder substituierten Alkyrest und die in ω -Stellung durch einen
gegebenenfalls substituierten Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxyrest
substituiert ist und die weiter unsubstituiert ist oder noch weitere Substituenten aus
der Gruppe Halogen, Alkyl, Alkoxy und Hydroxy aufweist und
25 R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen, die nach
dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten worden sind, zur
Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffen aus der chemischen Klasse der
30 Aminotriazine, vorzugsweise der herbiziden Aminotriazine.

Zusammenfassung

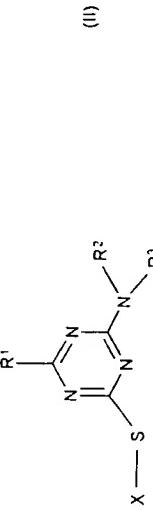
Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-Chlor-1,3,5-Triazinen

5 Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze,



und die erhaltene Verbindung der Formel (I) mit einem Amin der Formel (III)

15 Verbindungen der Formel (II) oder deren Salze,



- 15 eignen sich zur Herstellung von Wirkstoffen aus der aus der Klasse der
Aminotriazine der Formel (IV), beispielsweise herbizide Wirkstoffe. Die
Verbindungen (I) lassen sich durch Chlorierung von Verbindungen der Formel (II)
- 25 herstellen, wobei in den Formeln R^1 , R^2 , R^3 und X gemäß Anspruch 1 definiert sind
und A und R die in den herzustellenden Wirkstoffen erforderliche Bedeutung haben,
und mit Aminen der Formel A-NH-R zu den Wirkstoffen umsetzen.